



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 A61K 7/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/15143</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月1日(01.04.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04220</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月18日(18.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/273650 1997年9月19日(19.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 工業技術院長が代表する日本国(JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP] 〒100-8921東京都千代田区霞ヶ関1丁目3番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(71) 出願人 ; および</p> <p>(72) 発明者 石橋卓郎(ISHIBASHI, Takuro)[JP/JP] 石橋浩造(ISHIBASHI, Kouzo)[JP/JP] 〒817-0001 長崎県下県郡厳原町大字小浦157-7 Nagasaki, (JP) 埴田博史(TAODA, Hiroshi)[JP/JP] 〒465-0097 愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅4棟301号 Aichi, (JP)</p>		<p>野浪 亨(NONAMI, Toru)[JP/JP] 〒465-0097 愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅1棟302号 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 須藤政彦(SUDO, Masahiko) 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町1丁目13番4号 ムロマチ齋藤ビル4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METHOD FOR BLEACHING DISCOLORED TOOTH BY TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYST</p> <p>(54)発明の名称 二酸化チタン光触媒による変色歯牙漂白法</p> <p>(57) Abstract A method for bleaching a discolored tooth by a titanium dioxide photocatalyst. More specifically, a method for bleaching a colored tooth, characterized by depositing a solution/paste of a titanium dioxide powder and hydrogen peroxide solution onto the surface of a discolored tooth and irradiating this area with light to bleach the tooth based on the resultant photocatalytic action; and a bleaching agent for bleaching a discolored tooth based on the photocatalytic action produced by depositing the bleaching agent onto the surface of a discolored tooth and irradiating this area with light, characterized by comprising a combination of titanium dioxide which produces a photocatalytic action upon exposure to light with hydrogen peroxide solution as the active ingredient.</p>		

(57)要約

本発明は、二酸化チタン光触媒による変色歯牙漂白法を提供するものであり、本発明は、二酸化チタン粉末体と過酸化水素水の溶液／ペーストを変色歯牙表面に付着させ、この部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づき歯牙を漂白することを特徴とする変色歯牙の漂白法、また、変色歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白するための漂白剤であって、光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタンと過酸化水素水を有効成分として組合せてなることを特徴とする漂白剤、に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明細書

二酸化チタン光触媒による変色歯牙漂白法

5 技術分野

この発明は、歯牙に沈着した色素（着色、変色）を光触媒の作用により漂白、除去することに関するものである。更に詳しくは、本発明は、変色歯牙表面に光触媒活性を有する特定の組成からなる漂白剤を付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づき歯牙を漂白することを特徴とする変色歯牙の漂白法、当該漂白法に有用な、光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタン粉末体と3%以下の過酸化水素水の溶液／ペーストからなる新規な漂白剤、その製造方法、及び上記漂白剤等を組合せてなる漂白システムに関するものである。

15

背景技術

近年、歯科診療において、歯の形態、配列、調和などの改善を求める、いわゆる審美性の改善に関する要望が強くなっている。これらの中で、最近、若い女性が美容上の重要な要素としての歯を白くしたいという希望から歯科診療を求めるケースが増えている。歯の変色（discoloration）ないし着色（pigmentation, stain）の原因は、例えば、有色物質の沈着（タバコ、茶渋など）、色素生成菌、修復物の変色（主にコンポジットレジン）、金属塩（主にアマルガム、硝酸銀、アンモニア銀）などによるいわゆる外因性（extrinsic）のものと、例えば、増齢、化学物質や薬剤（フッ素、テトラサイクリンなど）、代謝異常や遺伝性疾患、歯の傷害などによるいわゆる内因性（intrinsic）のものとに大別されるが、歯科保健診療においては、主に後者の内因性の変色歯が漂白法の適応症となる。

変色歯の審美性を改善する方法としては、従来、いくつかの方法が提案されているが、これらの中で漂白法 (bleaching) は、それぞれの症例に適した方法を選択して適切に行えば、多少、
5 後戻りがみられる場合がある等の問題点はあるとしても、歯質の保存性の高い優れた処置法であるといえる。

この漂白法は、基本的には、化学反応によって有色物質を無色化する方法であり、従来、生活歯の漂白法 (vital bleach) と失活歯の漂白法 (non-vital bleach) を中心として種々の化学薬剤からなる漂白剤及びそれを用いた漂白法が
10 種々報告されている。

ここで、それらの代表的なものをいくつかあげると、例えば、以下のものが例示される。

15 1) 薬剤として 30% H_2O_2 を使用し、過酸化水素水に光と熱を併用する漂白法

これは、30% H_2O_2 を浸したガーゼ小片を唇側面に乗せ、500 W の写真撮影用ランプ 2 燈で左右から 30 分間照射する方法である。この方法では、ランプはできるだけ接近させ、ガーゼが乾燥
20 しないように約 5 分毎に H_2O_2 を補給する必要がある。

2) 30% H_2O_2 を薬剤として使用し、過酸化水素水に高周波電流を併用する漂白法

これは、30% H_2O_2 を浸したガーゼ小片を唇側面に乗せ、高周波電気メスに装着したスプーン型チップで高周波電流を 1 秒間通
25 電し、8 秒間休止する操作を 6 ~ 8 回繰り返す方法である。この間、ガーゼが乾燥したら H_2O_2 を補給する必要がある。

3) 35% H_2O_2 にアエロジル (シリカ微粉末) を混入したペーストを薬剤として使用し、過酸化水素水とアエロジルのペーストを塗布する漂白法

これは、上記薬剤をエッチング処理した唇側面に塗布し、15分後に水洗し、研磨する方法である。この方法は、アエロジルが保湿材の役割を果たして漂白剤の乾燥を防止し、更に漂白効果を高めるので、光や熱を加えなくとも高い漂白効果が得られるが、35% H_2O_2 は、腐蝕性が強いので取扱を慎重に行う必要がある。

4) 35% H_2O_2 の液と粉末（成分は硫酸カリウム、硫酸マンガ、二酸化珪素、その他）を練和したペーストを薬剤として使用する漂白法（松風ハイライト；商品名）

これは、上記薬剤を唇側面に乗せ、そのまま10分間作用させるか、可視光線照射器で3分間光照射を行う方法である。この方法は、練和直後のペーストはライトグリーンであるが、光照射を行うとイエローに変色する、また、練和直後のペーストが褐色になる場合は、液の漂白効果が低下していることを示す、といった利点があるが、35% H_2O_2 を用いる点で前述の場合と同様の問題がある。

5) 30% HCl 1ml、30% H_2O_2 1ml、ジエチルエーテル 0.2mlの混合液を薬剤として使用する漂白法（改良マキネス漂白法）

これは、上記混合液を歯面に5分間作用させ、研磨ディスクで15秒間、軽圧で研削し、この操作を3回くり返した後、5.25%の $NaOCl$ で中和し、充分、水洗する方法である（Oral Surg., 26: 871-878, 1968, J. Am. Dent. Assoc., 87: 1329, 1973）。この方法では、ペーストが飛散して眼に入るので、患者の目の保護を十分に配慮することが必要である。

6) 過ホウ酸ナトリウムの粉末と30% H_2O_2 の液とを練和したペーストを薬剤として使用する（ウォーキングブリーチ法）

これは、象牙細管を拡大し漂白効果を高めるために髄腔内壁を1分間リン酸処理し、水洗、乾燥の後に、上記ペーストを髄腔内に入

れセメントで仮封する方法である。簡便でしかも漂白効果の大きい漂白法として、健康保険にも採用され、現在、広く臨床で使用されているが、30% H_2O_2 を使用する点で前述の場合と同様の問題がある。

5

その他、漂白法に関しては、例えば、過酸化水素水とオルトリン酸とを混合してなる歯の漂白剤、及び漂白方法（特開平8-143436/1996）、過酸化水素水に無水ケイ酸を混合してなる漂白剤、及び当該漂白剤を塗布することを特徴とする生活歯の漂白方法（特開平5-320033/1993）、歯科用漂白剤（過酸化尿素水素、過酸化水素カルバミド、カルバミドペルオキシドなど）とマトリックス材料（カルボキシメチレンなど）からなる歯科漂白組成物、及びそれらを用いて歯を漂白する方法（特開平8-113520/1996）、など数多くのものが報告されている。

15

ところで、歯牙の漂白に際し、漂白法及び漂白剤について、次の諸条件；

- (a) 漂白効果が顕著であること、
 - (b) 使用薬剤に毒性がないこと、
 - 20 (c) 作業が簡易であること、
 - (d) 術后歯質の物性に劣化を生じさせないこと、
 - (e) 生活歯、失活歯、双方に有効であること、
 - (f) 短期間で漂白効果が現れること、
- が要求される。

25 以上の諸条件を備えた漂白法であれば、歯牙の形態を維持しつつ審美性の改善を図ることが可能であり、その改善効果は顕著であるといえる。

しかし、従来の漂白法は、組織腐蝕性の強い30～35%過酸化水素水が主薬剤であり、その酸化作用により漂白を行うことを基本

とするものである。

現在、日本の国内で行われている各種の漂白法は、前述のように、いずれも30～35%過酸化水素水と各種器具と他の薬剤との組合せであるといえる。尚、米国で行われている漂白法の一つとして、
5、30～35%過酸化水素水を使用せず、10%過酸尿素を使用している例があるが、これも、薬効と安全性に問題があるとして、現在、係争中であり、日本では認可が得られていない。

現在、保険診療で認められている漂白法は、無髄歯に限定されており、漂白のためノンカリエス歯を抜髄する症例もある。また、各種漂白法においても毒性の強い30～35%過酸化水素水を使用することにより、作業等に様々な制約が生じ、特に有髄歯の漂白効果の限界が指摘されている。

したがって、歯牙の漂白法として、現在、安全性、簡易性に優れ
15、短期間で有髄歯、無髄歯、双方に有効な新しい漂白法を開発することが強く求められている。

発明の要約

本発明は、二酸化チタン光触媒による変色歯牙漂白法を提供する
20。

本発明は、二酸化チタン粉末体と過酸化水素水の溶液／ペーストを変色歯牙表面に付着させ、この部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づき歯牙を漂白することを特徴とする変色歯牙の漂白法、また、変色歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白するための漂白剤であって、光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタンと過酸化水素水を有効成分として組合せてなることを特徴とする漂白剤、に関する。

本発明によれば、(1)変色歯牙に対する新しい漂白剤の提供が

- 可能となる、(2) 有髄歯、無髄歯、双方に対する漂白が可能となる、(3) 高い安全性、簡易な作業性、及び短期間での漂白効果が得られる、(4) 受診者にとっての心理的負担の軽減効果が得られる、(5) 色調のレベルをコントロールできる、(6) 受診者の希望する色調の改善を選択することが可能である、等の格別の効果が得られる。

発明の開示

- このような状況の中で、本発明者らは、安全性、簡便性に優れ、
10 しかも顕著な漂白効果が得られる新しい漂白法を確立することを目
標として鋭意研究を積み重ねた結果、光触媒作用を有する二酸化チ
タンと過酸化水素水を有効成分として併用することによって所期の
目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

- すなわち、本発明は、安全性、簡便性に優れ、短期間で有髄歯、
15 無髄歯、双方に有効な新しい漂白法を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記漂白法に使用する新規な漂白剤、その製造
方法、及び上記漂白剤を用いた歯牙漂白システムを提供することを
目的とする。

- 20 上記課題を解決する本発明は、以下の技術的手段からなる。

(1) 二酸化チタン粉末体と過酸化水素水の溶液／ペーストを変色
歯牙表面に付着させ、この部分に光を照射することにより生ずる光
触媒作用に基づき歯牙を漂白することを特徴とする変色歯牙の漂白
法。

- 25 (2) 可視光の紫又は青の光を照射することを特徴とする前記(1)
)記載の変色歯牙の漂白法。

(3) 変色歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することによ
り生ずる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白するための漂白剤であ
って、光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタンと過酸化水素

水を有効成分として組合せてなることを特徴とする漂白剤。

(4) 粒子径約 5 ～ 60 nm の二酸化チタンと 3 % 以下の過酸化水素水の溶液／ペーストからなる前記 (3) 記載の漂白剤。

5 (5) 変色歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白するための漂白剤の製造方法であって、過酸化水素水に光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタン粉末体を配合することを特徴とする漂白剤の製造方法。

10 (6) 3 % 以下の過酸化水素水に光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタン粉末体を配合する前記 (5) 記載の漂白剤の製造方法。

(7) 二酸化チタン粉末体として、アナターゼ型の二酸化チタンを配合することを特徴とする前記 (5) 又は (6) 記載の漂白剤の製造方法。

15 (8) 前記 (3) 又は (4) 記載の漂白剤と、当該漂白剤を付着させる手段、照射器具、及び／又は他の歯牙処置用材料とを組合せてなる歯牙漂白システム。(9) 可視光の紫の光を発する照射器具を組合せてなる前記 (8) 記載の歯牙漂白システム。

20 次に、本発明について更に詳細に説明する。

上記の目的を達成するために、本発明は、主として光触媒による酸化、還元作用を利用し、変色歯牙に対する高い漂白効果を達成するものである。なお、本発明において、変色とは、着色をも含めた広義の意味を表すものとして定義されるものである。

25 本発明で使用する薬剤、器具は、基本的には、酸化チタン粉末、過酸化水素水、可視光線（照射器具）で足りるものであり、その安全性、作業の簡易性、漂白効果は顕著である。上記過酸化水素水は、低濃度であれば適宜の濃度のものが使用できるが、例えば、6 % 以下、好適には 3 % 以下の低濃度のものが望ましいものとして例示

される。

本発明の漂白剤は、一つの好適な態様として、二酸化チタン粉末体と例えば 6 % 以下の低濃度（好適には、3 % 以下）の過酸化水素水の溶液／ペーストから構成される。ここで、二酸化チタンとしては、例えば、粒子径約 5 ～ 60 nm の二酸化チタン、特に、アナターゼ型の二酸化チタン微粒子又はそれを主体とするものが好適なものとして用いられるが、これらに限らず、同効のもの、すなわち、光触媒作用を生ずる二酸化チタンであれば、その形態、性状を問わず同様に使用することができる。この場合、粒子径の小さいものは、高活性が期待できること、付着させる量が少なくて済むこと、使用量を低減できること、例えば、塗布膜が薄くできるので短時間で高い漂白効果が得られること、等の利点があり、特に、望ましい。

上記成分の量比は、例えば、変色度が軽度のものと高度のもので、適宜、変更、調節することが可能であり、それにより、症例に応じた製品を揃えることができる。本発明の漂白剤は、通常、二酸化チタン粉末体を低濃度の過酸化水素水に配合し、練合、分散することにより、均一な透明溶液、あるいはペーストの形態にして用いられるが、これに限らず、これらと同様にして調製されたものであれば本発明の範囲に含まれる。本発明において、溶液／ペーストとは、上記のような意味を有するものとして定義される。この場合、上記成分の配合、練合、分散などの漂白剤の調製手段、装置、漂白剤を付着させる手段などは、特に限定されるものではなく、適宜のものを使用することができる。また、漂白剤を歯面に付着させる方法として、例えば、漂白剤を直接歯面に塗布する方法が好適なものとして例示される。

この際、本発明の漂白剤、すなわち光触媒作用を有する二酸化チタンと過酸化水素水の溶液又はペーストを、布、紙、ガラスクロス

、セラミックスペーパー、有機ゲル、無機ゲル等に含まし、それを歯面に付着させ、光を照射してもよい。その他、上記漂白剤を適当な担体に保持してこれを歯又は歯列に装着し、付着させる方法等、適宜の方法、手段を利用することができる。

- 5 本発明の漂白剤は、上記の二成分を有効成分として併用したことを特徴とするものであって、例えば、これらの成分を配合した溶液剤／ペースト剤の形態で使用する事が可能であり、また、これらの成分を別体として適宜組合せた形態で使用する事も可能であり、その形態は特に制限されるものではない。また、必要により、数
- 10 ppm程度の微量の鉄イオンを配合することも可能であり、これにより、漂白効果を高めることができる。

- 上記漂白剤による変色歯牙の漂白は、光触媒作用を有する二酸化チタンと低濃度の過酸化水素水、好ましくは、二酸化チタン粉末体と3%以下の過酸化水素水の溶液又はペーストを、例えば、歯面に
- 15 塗布し、光を照射する処置を数回くり返すことにより実施される。これらの塗布及び光照射の回数は、変色度の軽度及び高度の程度に応じて適宜調整すればよい。上記溶液又はペーストの塗布等の付着操作は、通常、約15～20分おきに新たな溶液又はペーストを付着させればよく、その間隔及び頻度は歯牙の状態に応じて適宜設定
- 20 すればよい。

本発明の漂白剤は、無髄歯、有髄歯、双方の漂白に有効であり、それらの歯牙を安全かつ簡便に漂白する上で顕著な効果を発揮する。

25 作用

本発明の漂白剤の主たる作用は、二酸化チタン光触媒と低濃度の過酸化水素水（例えば6%以下、好適には3%以下の過酸化水素水）の相乗効果による漂白作用である。

二酸化チタン光触媒に光を照射すると電子と正孔を生じ、それが

- 過酸化水素と反応して活性酸素が生じる。この活性酸素は、オゾンよりもはるかに強力な酸化力を持ち、ほぼすべての有機物を炭酸ガスにまで酸化分解することができる。バンドギャップの比較的大きいn型半導体酸化チタン粉末体であっても、例えば、3%過酸化水素水との溶液として使用した場合、光の照射により容易に強力な酸化力を有する活性酸素を生じ、単独使用より、電荷分離、電子ホールの易動度、プロトンや水酸基との反応性等の値は確実に上昇し、3%過酸化水素水自身の酸化作用と重なって相乗作用が生じる。
- 10 使用する二酸化チタンの粉末体は、例えば、粒子径5～60nmの超微粒子であり、それに含まれる不純物の不純物準位や超微粒子効果、上記の相乗作用などにより、本来、二酸化チタンのバンドギャップに相当するエネルギーをもつ波長380nm以下の紫外線の照射によってしか生じない光触媒作用を、可視光でも生じさせることができる。
- 15

ところで、歯牙の着色因子は、以下の通り、外因性と内因性到大別される。

外因性着色因子

20 I. 食物成分（色素類）

硬水（含鉄等）

嗜好飲料（お茶、コーヒー、ココア、コカコーラ、赤ワイン等）

II. 口腔細菌産生色素

25 III. タバコ

IV. 金属蒸気

V. 薬剤（消毒剤）

内因性着色因子

- I. 歯髄壊死
 - II. 歯髄内出血（外傷、抜髄後、亜硫酸）
 - III. 根管充填剤の成分（アマルガム、銀粉、ヨード等）
 - IV. 歯腐蝕、リウマチ熱
- 5 V. 代謝病
 - （先天性）組織褐変症
 - アルカプトン尿症
 - 先天性赤血球形成性ギルフィン症
 - 胎児性赤芽球症
- 10 新生児重症黄疸
- VI. 薬剤（抗生物質、根管治療薬）
- VII. 硬水（含弗素）

- 上記の着色因子は、各種色素、鉄塩、タンニン酸、クロルヘキシ
15 ジン、塩化ベンザルコニュームクロルヘキシジン、サイクロン類に
起因し、これらの有色物質が歯のエナメル質、象牙質に沈着する。

- 酸化チタンと例えば6%以下、好適には3%以下の過酸化水素水
の溶液は歯のエナメル小柱間、象牙質間に浸潤し、光触媒による酸
20 化、還元作用で有色物質を分解し、漂白が行われる。本発明の漂白
法は、上記内因性、外因性、双方の変色歯牙に対して高い漂白効果
を奏することができる。

- 本発明に用いられる光の光源（照射器具）としては、一般に、白
熱灯、蛍光灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀灯、UVラ
25 ンプなどが例示されるが、安全性、簡便性、漂白効果の点から、特
に、LED（発光ダイオード）、半導体レーザー、ランプ（ペンラ
イト）などが好適なものとしてあげられる。照射する光は、光触媒
作用による活性酸素の発生及びその酸化作用の点からは紫外線など
エネルギーの大きな短波長の光を多く含む光が望ましいが、紫外線

は人体に炎症やガンを引き起こし有害であるため、安全性の面から可視光が好ましく、その中でもエネルギーの大きな紫の光が最も好ましく、次いで青の光が好ましい。

- 5 本発明においては、上記漂白剤、当該漂白剤を付着させる手段（塗布器具等）、照射器具、他の薬剤、他の歯牙処置用材料、器具等を適宜組合わせて歯牙漂白システム（キット）とすることができる。

発明を実施するための最良の形態

- 10 次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は当該実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

（１）漂白剤の調製

- 15 粒子径 7 nm のアナターゼ型 TiO_2 粉 0.3 g を a) 0.5 % 過酸化水素水、b) 1.5 % 過酸化水素水、c) 3 % 過酸化水素水を夫々 1 ml に配合し、練合、分散させて二酸化チタンと過酸化水素水の溶液を調製した。同様に、粒子径 7 nm のアナターゼ型 TiO_2 粉 1 g を 3 % 過酸化水素水の d) ペーストを調製した。次いで、これらを光を遮断する容器に収容して、漂白剤を調製した。

20

（２）歯牙漂白システムの作製

上記漂白剤と、塗布器具、照射器具（LED の紫の光を使用）、前処置器具を組合せて容器に収容し、歯牙漂白システム（キット）を作製した。

25

（３）変色歯牙の漂白

上記漂白剤を用いて、以下の手順で変色歯牙の漂白を実施した。

- 1) 前準備として歯垢、歯石、タール等を超音波スケーラーで除去した。

- 2) 歯牙表面を通法によりラバーカップ等で清掃の後、乾燥した。
- 3) 簡易防湿を行った。
- 4) 酸化チタンと3%過酸化水素水の溶液を歯面に塗布し、可視光を照射した。
- 5) 1回を60分とし、15～20分おきに新たな上記溶液の塗布及び光照射をくり返した。
- 6) 変色度が軽度のものは、上記を約1回、中等度のものは約2～3回、高度のものは約4～5回で漂白は完了した。

10 (4) 結果

上記漂白剤による効果を表1に示す。表1から明らかなように、変色度が軽度のもの(F1)は、上記手順を約1回、また、変色度が中程度のもの(F2～3)は約2～3回で顕著な漂白効果が得られた。更に、変色度が高いもの(F4)は約4～5回で漂白効果が得られた。上記漂白効果は、後戻りがなく高い持続性がみられた。

また、本発明の漂白剤は、過酸化水素水の漂白作用と酸化チタン光触媒による漂白作用との相乗効果による顕著な漂白効果が得られるため、従来の毒性の強い30～35%過酸化水素水の場合のような作業上の様々な制約がなく、しかも、安全性に優れていることから、有髄歯、無髄歯の双方に使用することが可能であることが分かった。

また、本発明の漂白剤の漂白効果は、従来の過酸化水素水を主薬剤とした漂白剤のものと比較して、その酸化エネルギーからみて、約2.9倍以上の漂白効果を短時間で得ることができることが分かった。

更に、表1から分かるように、過酸化水素水の濃度が低くなれば所要時間が長くなる傾向を示した。

尚、歯牙に塗布した上記漂白剤に微量の鉄塩溶液を混入し光の照射を行うことにより、 H_2O_2 の濃度にかかわらず漂白効果が増大

した。

表 1

5	サンプルNo.	部 位	変色度	実施時間 (分)	効 果	後戻り
	1	3+3	F 1	6 0	+++	-
	2	3+3	F 1	6 0	+++	-
	3	3+3	F 1	7 0	+++	-
10	4	3+3	F 1	5 0	+++	-
	5	3+3	F 2	1 1 0	+++	-
	6	3+3	F 2	1 2 0	+++	-
	7	3+3	F 2	1 1 0	+++	-
	8	3+3	F 2	1 2 0	+++	-
15	9	3+3	F 2	1 2 0	+++	-
	10	3+3	F 2	1 1 0	+++	-
	11	3+3	F 2	1 2 0	+++	-
	12	3+3	F 2	1 2 0	+++	-
20	13	3+3	F 2	1 2 0	+++	-
	14	3+3	F 2	1 1 0	+++	-
	15	21 2	F 3	1 8 0	++	-
	16	1 12	F 3	1 8 0	+++	-
	17	1 1	F 3	2 0 0	++	-
25	18	2	F 4	4 0 0	++	-
	19	1	F 4	2 6 0	+++	-

上記表 1 において、サンプル 1 8、1 9 は漂白剤 a) を、サンプ

ル 15 - 17 は漂白剤 b) を、サンプル 1 - 6、9 - 12 は漂白剤 c) を、サンプル 7、8、13、14 は漂白剤 d) を、それぞれ、使用した。

また、変色度の分類は、以下に従った。

- 5 F 1 : 淡い黄色、褐色、灰色で歯冠全体が一様に着色されていて、シマ模様は見られないもの。
- F 2 : F 1 よりも濃く歯冠全体が一様に着色されていて、シマ模様は見られないもの。
- F 3 : 濃い灰色、青味がかった灰色でシマ模様を伴うもの。
- 10 F 4 : 著しく濃い紫色、灰色がかった紫色で歯冠部全体が変色しているもの。

また、効果の表示は、以下に従った。

+++ : 漂白効果著しく白色に改善されたもの。

++ : 漂白効果は認められるがやや着色（変色）が残るもの。

15

実施例 2

(1) 漂白剤の塗布 - 光照射による変色歯牙の漂白

TiO₂ 粉粒体 0.5 g を 3% の H₂O₂ 1 ml に混入した漂白剤（溶液）を変色歯牙（抜去歯）に塗布し、可視光線を照射した。

- 20 実施例 1 と同様に塗布及び光照射をくり返した。

対照として、変色歯牙（抜去歯）に 3% H₂O₂ を単独で塗布し、可視光線、紫外線を連続 10 時間照射した。

(2) 漂白剤の形態及びその処置方法

- 25 通法の歯面清掃処置をした後、次の a) ~ c) により、塗布 - 可視光照射による変色歯牙の漂白を試みた。

a) 上記 TiO₂ - 3% の H₂O₂ 溶液を塗布器具にて歯面に塗布し、光の照射を行った。

b) TiO₂ の粉粒体を含むペーパーセラミックス（ノリタケカン

パニーリミテッド製)を歯面に装着させた、その上から3%の H_2O_2 を塗布器具で塗布し、光の照射を行った。

c) TiO_2 - 3%の H_2O_2 (1.2 g/ml) を有効成分とするペーストを歯面に塗布し、光の照射を行った。

5

(3) 過酸化水素水の濃度

過酸化水素水の濃度を0.1%~35%の範囲で変えて、上記と同様に塗布-光照射(可視光)による変色歯牙の漂白を試みた。

また、著しく重度な変色歯に対して、30~35% H_2O_2 - TiO_2 溶液を歯面に塗布し、紫外線の照射を行った。

なお、30~35% H_2O_2 は粘膜、皮膚、眼の気道に対し腐蝕性があり、紫外線もまた人体に為害作用を呈するので、この処置に際しては、十分な保護措置を行った。

15 (4) 光照射

照射する光の種類(波長250nm~600nm)を変えて、上記と同様に塗布-光照射による変色歯牙の漂白を試みた。

(5) 結果

20 上記(1)については、約2時間後に顕著な漂白効果が認められた。歯髄壊疽に伴う極めて変色度の著しいものを除いて全体的に漂白効果は著しく、また、変色の程度により光線の照射時間を調整することにより顕著な漂白効果を呈した。更に、処置方法及び時間を調整することにより適宜のレベルに色調をコントロールすることが
25 できた。対照については、漂白効果は認められなかった。

上記(2)については、上記の形態及び処置方法による漂白効果はいずれも大きな差異はないことが分かった。したがって、変色歯の部位により作業性を判断し術者が選択することが可能である。

上記(3)については、5%以上~35%の H_2O_2 の溶液は、

3 % 以下の溶液と比較して著しい優位差は認められなかった。

0. 1 % ~ 3 % H_2O_2 の溶液については、濃度がうすくなるに従い、所要時間が長くなる傾向を示した。 H_2O_2 の濃度を調整することにより所要時間の調整が可能である。

- 5 上記（４）については、波長の短いものが所要時間は短くなる傾向を示した。しかし、紫外線の毒性の問題、所要時間の差異、安全性等を総合的に評価すると、特に、可視光の紫の光が有効であることが分かった。

10 産業上の利用可能性

- 以上詳述したように、本発明は、変色歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白するための漂白剤であって、光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタンと過酸化水素水を有効成分として組合せてなることを特徴とする漂白剤等に係るものであり、本発明によれば、（１）変色歯牙に対する新しい漂白剤の提供が可能となる、（２）有髄歯、無髄歯、双方に対する漂白が可能となる、（３）高い安全性、簡易な作業性、及び短期間での漂白効果が得られる、（４）受診者にとっての心理的負担の軽減効果が得られる、（５）色調のレベルを
- 20 コントロールできる、（６）受診者の希望する色調の改善を選択することが可能である、等の格別の効果が得られるので、本発明による歯の審美性の改善に対する寄与は大である。

請求の範囲

1. 二酸化チタン粉末体と過酸化水素水の溶液／ペーストを
変色歯牙表面に付着させ、この部分に光を照射することにより生ず
5 る光触媒作用に基づき歯牙を漂白することを特徴とする変色歯牙の
漂白法。

2. 可視光の紫又は青の光を照射することを特徴とする請求
項 1 記載の変色歯牙の漂白法。

10

3. 変色歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射すること
により生ずる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白するための漂白剤
であって、光照射により光触媒作用を生ずる二酸化チタンと過酸化
水素水を有効成分として組合せてなることを特徴とする漂白剤。

15

4. 粒子径約 5 ～ 6 0 n m の二酸化チタンと 3 % 以下の過酸
化水素水の溶液／ペーストからなる請求項 3 記載の漂白剤。

5. 変色歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射すること
20 により生ずる光触媒作用に基づき変色歯牙を漂白するための漂白剤
の製造方法であって、過酸化水素水に光照射により光触媒作用を生
ずる二酸化チタン粉末体を配合することを特徴とする漂白剤の製造
方法。

25 6. 3 % 以下の過酸化水素水に光照射により光触媒作用を生
ずる二酸化チタン粉末体を配合する請求項 5 記載の漂白剤の製造方
法。

7. 二酸化チタン粉末体として、アナターゼ型の二酸化チタ

ンを配合することを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の漂白剤の製造方法。

8. 請求項 3 又は 4 記載の漂白剤と、当該漂白剤を付着させる手段、照射器具、及び／又は他の歯牙処置用材料とを組合わせてなる歯牙漂白システム。

9. 可視光の紫の光を発する照射器具を組合せてなる請求項 8 記載の歯牙漂白システム。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ A61K7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ A61K7/16-A61K7/30, A61K6/00-A61K6/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 3-503762, A (NATURAL WHITE INC), 22 August, 1991 (22. 08. 91), Claims ; page 7, upper left column, lines 3 to 20 ; page 8, <u>Example 4</u> & WO, 9009165, A1 & US, 5122365, A & AU, 8934320, A	1-8 9
Y A	JP, 6-80544, A (UNILEVER NV), 22 March, 1994 (22. 03. 94), Page 4, Par. No. [0036] to page 5, Par. No. [0038] (<u>Example 1</u>) & US, 5217710, A & EP, 559262, A1 & CA, 2090848, A & AU, 9334022, A	1-8 9
Y A	JP, 62-126115, A (K.K. Shiken), 8 June, 1987 (08. 06. 87), Claims ; page 2, lower left column, line 16 to page 3, upper left column, line 1 (Family: none)	1-8 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
8 December, 1998 (08. 12. 98)Date of mailing of the international search report
22 December, 1998 (22. 12. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04220

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 60-11411, A (Yoshinori Nakagawa), 21 January, 1985 (21. 01. 85), Claims ; page 2, upper left column, line 1 to upper right column, line 6 & US, 4910014, A & DE, 3424074, A	1-8 9
Y A	JP, 8-113520, A (ULTRADENT PRODUCTS INC), 7 May, 1996 (07. 05. 96), Abstract ; Claims ; page 3, column 4, lines 44 to 47 & US, 5098303, A & EP, 522087, A1 & DE, 69114128, E & CA, 2078776, C	8 9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ A61K7/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ A61K7/16 - A61K7/30, A61K6/00 - A61K6/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 3-503762, A (NATURAL WHITE INC) 22. 8月. 1991 (22. 08. 91) クレーム, 第7頁左上欄第3-第20行, 第8頁「例4」 & WO, 9009165, A1 & US, 5122365, A & AU, 8934320, A	1-8 9
Y A	JP, 6-80544, A (UNILEVER NV) 22. 3月. 1994 (22. 03. 94) 第4頁【0036】-第5頁【0038】(実施例1) & US, 5217710, A & EP, 559262, A1 & CA, 2090848, A & AU, 9334022, A	1-8 9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	08. 12. 98	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 典之 4 C 9360 電話番号 03-3581-1101 内線 6851

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 62-126115, A (株式会社歯健) 8. 6月. 1987 (08. 06. 87) クレーム, 第2頁左下欄第16行-第3頁左上欄第1行 ファミリーなし	1-8 9
Y A	J P, 60-11411, A (中川善典) 21. 1月. 1985 (21. 01. 85) クレーム, 第2頁左上欄第1行-同右上欄第6行 & US, 4910014, A & DE, 3424074, A	1-8 9
Y A	J P, 8-113520, A (ULTRADENT PRODUCTS INC) 7. 5月. 1996 (07. 05. 96) 要約, クレーム, 第3頁第4欄第44-47行 & US, 5098303, A & EP, 522087, A1 & DE, 69114128, E & CA, 2078776, C	8 9